

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

37
Japanese Laid-open Publication No. 60-71575

Japanese Patent Application No. 58-176360

Claims

1. An aluminum nitride sintered body that comprises:

- (1) 90 wt. % or more aluminum nitride,
- (2) 0.02 to 5.0 wt. % sintering agents comprising compounds of at least one kind of metal atom selected from the group consisting of alkaline earth metals, yttrium, and lanthanoid metals,
- (3) 3.5 wt. % or less oxygen atoms, and
- (4) 0.5 wt. % or less metallic compounds, in metal equivalent, that are inevitably included, and that have a density of 3.0 g/cm^3 or more.

2. The sintered body as defined in claim 1, the sintered body having an absorption coefficient of 60 cm^{-1} or less against light with a wavelength of $6 \mu\text{m}$.

3. The sintered body as defined in claim 1, wherein the inevitably included metallic compounds contain 0.1 wt. % or less metallic compounds, in metal equivalent, in the aggregate, which are compounds of one kind of metal selected from the group consisting of iron, chrome, nickel, cobalt, copper, and titanium.

4. The sintered body as defined in claim 1, wherein the inevitably included metallic compounds contain:

THIS PAGE BLANK (USPTO)

0.1 wt. % or less metallic compounds, in metal equivalent, in the aggregate, which are compounds of iron, chrome, nickel, cobalt, copper, and titanium, and

0.3 wt. % or less metallic compounds, in metal equivalent, which are compounds of other metals than iron, chrome, nickel, cobalt, copper, and titanium.

Effects of the invention

The aluminum nitride sintered body of the invention is significantly characterized in that it has extremely fewer anionic (oxygen) and cationic impurities than publicly-known aluminum nitride sintered bodies and yet has high density. The sintered body has superior thermal, chemical, and mechanical properties. The sintered body is an epoch-making material having optical properties (light-transmitting property) in particular.

Brief Description of the Drawings

Figure 1 is a photograph showing the light-transmitting property of the aluminum nitride sintered body of the invention.

Figure 2 shows a curve of light transmittance.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-71575

⑬ Int. Cl.¹

C 04 B 35/58

識別記号

104

庁内整理番号

7158-4G

⑭ 公開 昭和60年(1985)4月23日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全14頁)

⑮ 発明の名称 窒化アルミニウム焼結体

⑯ 特 願 昭58-176360

⑰ 出 願 昭58(1983)9月26日

⑱ 発 明 者 倉 元 信 行 相模原市東大沼2-31-7

⑲ 発 明 者 谷 口 人 文 茅ヶ崎市萩園11

⑳ 出 願 人 徳山曹達株式会社 徳山市御影町1番1号

明 細 書

1. 発明の名称

窒化アルミニウム焼結体

2. 特許請求の範囲

- (1) (i) 窒化アルミニウムが90重量%以上、
- (ii) アルカリ土類金属、イットリウム及びランタン族金属よりなる群から選ばれた少なくとも1種の金属原子の化合物よりなる焼結助剤が0.02～5.0重量%
- (iii) 酸素原子が3.5重量%以下、及び
- (iv) 不可避的に混入する金属化合物が金属として0.5重量%以下、含まれ、且つ密度が3.0g/cm³以上である窒化アルミニウム焼結体。
- (2) 6μmの波長の光に対する吸収係数が60cm⁻¹以下である特許請求の範囲(i)記載の焼結体。
- (3) 不可避的に混入する金属化合物中、鉄、クロム、ニッケル、コバルト、銅及びチタンの

りなる群から選ばれた1種の金属の化合物で、該金属化合物の含有量が金属として0.1重量%以下含まれている特許請求の範囲(i)記載の焼結体。

- (4) 不可避的に混入する金属化合物中、鉄、クロム、ニッケル、コバルト、銅及びチタンの化合物の含有量の合計が金属として0.1重量%以下で、鉄、クロム、ニッケル、コバルト、銅及びチタン以外の金属化合物が金属として0.3重量%以下含まれている特許請求の範囲(i)記載の焼結体。

3. 発明の詳細な説明

本発明は新規な窒化アルミニウム焼結体に関する。

窒化アルミニウムの焼結体は高い熱伝導性、耐食性、高強度などの特性を有しているため各種高温材料として注目されている物質である。しかし窒化アルミニウム焼結体は従来その原料粉末となる窒化アルミニウム粉末を高純度、微粉末の状態で調製することが困難であり特に低

酸素含有量の粉末のものが得られなかったため、焼結体の物性は酸化アルミニウム本来の性質を十分反映したものではなかった。しかし酸化アルミニウムの製造方法は種々の方法が知られている。例えば代表的な方法は原料となる酸化アルミニウム粉末に焼結促進剤として酸化物を数重量部添加して焼結する方法と、酸化アルミニウム粉末をそのままホットプレス機などにより加圧焼結して高密度化する方法がある。前者の方法では添加した酸化物が焼結後焼結体の境界に偏析したり、あるいは該酸化物が $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ と反応して化合物をつくって偏析し、高温での特性を損う欠点があった。そこで後者の酸化アルミニウム粉末をそのまま焼結して高密度化する方法が好適であるとされている。そして、この後者の加圧焼結法によって酸化アルミニウム粉末を焼結した場合の焼結体の最終密度は原料酸化アルミニウム粉末中の酸素含有量に大きく依存することが知られている。即ち、通常2重量部以上の酸素含有量の粉末でないと理論密度近く

まではち密化しないとされている。例えば科学技術庁炭素材料研究所研究報告書昭4号第37頁(1973)「酸化アルミニウムに関する研究」に報告されている。即ち、アルミナの還元法、金属アルミニウムの酸化法、アーク放電法など種々の製法で合成された酸化アルミニウム粉末を 400 kg/cm^2 の圧力、 $1800\sim 2000^\circ\text{C}$ の温度でホットプレス焼結した結果、焼結後の焼結体中の酸素量が約2重量部以上存在しないと理論密度近くにはまで焼結しないという結果が報告されている。一般に焼結後の焼結体中の酸素量は原料酸化アルミニウム粉末中の酸素量の $1/2\sim 1/3$ になることを考えると、ち密化のためには比較的多量の酸素含有粉末を必要とすることが理解できる。

本発明者等は高純度酸化アルミニウム粉末とその焼結体について鋭意研究した結果、従来不可能とされていた超微粉末で酸素含有量の少ない高純度粉末を製造することに成功した。そしてこの粉末を原料とする焼結体は従来知られてい

ない全く新しい焼結体となることを確認し、既に提案した。

本発明者等は、さらに酸化アルミニウム焼結体の研究を重ねた結果、特定の金属の化合物を一成分として含む酸化アルミニウム焼結体は、焼結性にすぐれ、透光性を付与出来ることを確認し、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明は、

- (i) 酸化アルミニウムが90重量部以上、
- (ii) アルカリ土類金属、イットリウム及びランタン族金属よりなる群から選ばれた少くとも1種の金属の化合物が酸化物に換算して0.02~5.0重量部、
- (iii) 酸素原子が3.5重量部以下、及び
- (iv) 不可避的に混入する陽イオン不純物が金属として0.5重量部以下

含まれ、且つ密度が 3.0 g/cm^3 以上である酸化アルミニウム焼結体である。

以下に、本発明を詳細に説明する。

本発明の酸化アルミニウム焼結体中の酸素含有量及び不可避的に混入する陽イオン不純物の量は、酸化アルミニウム焼結体の透光性に大きな影響を与える。即ち、酸化アルミニウム焼結体中の酸素含有量が多ければ焼結性が良好となるが、焼結体の透光性は酸素量が多くなるともはや付与することは出来ない。従って本発明の焼結体中の酸素含有量は3.5重量部以下である必要がある。

特に透光性の良い酸化アルミニウム焼結体を得る場合には、酸素含有量を3.0重量部以下とすることが好ましい。

また、不可避的に混入する陽イオン不純物は種々のものが考えられる。例えば酸化アルミニウム焼結体の原料である酸化アルミニウム粉末中に混入する未反応のアルミナ及びカーボンもその1つであるし、上記の酸化アルミニウム粉末の製造工程中の溶解、混合器、配管等で混入する不純物成分等である。従って、本発明で云う上記不可避的に混入する陽イオン不純物は、

得られる酸化アルミニウム焼結体中の Al_2O_3 及び復元的に添加する添加剤に起因する化合物以外の化合物の陽イオンと考えることも出来る。前記酸化アルミニウム焼結体中の酸素含有量を基に本発明で得られる酸化アルミニウム焼結体中の Al_2O_3 含有量を示せば一般に90重量%以上で、特に高い透光性を要求する場合は94重量%以上とすれば好ましい。

また、前記不可避的に混入する陽イオン不純物の代表的なものを例示すると、鉄、クロム、ニッケル、コバルト、銅、チタン、亜鉛等の酸化アルミニウム粉末の製造原料及び酸化アルミニウム粉末の製造装置に基固して混入するものと酸化アルミニウム粉末合成後に残留する未反応のアルミナ、カーボンとして含まれるものがある。これらの不可避的に混入して来る陽イオン不純物のうち、未反応のアルミナ、カーボン或いは酸化アルミニウム粉末の表面が酸化されて酸化アルミニウムに変化したもの等は極端に本発明の酸化アルミニウム焼結体の性状を悪化

させるものではなく、例えばアルミナ、カーボン、シリカ等の陽イオン不純物が0.3～0.5重量%程度の混入でも、常圧焼結性にはそれ程悪い影響を与えない場合もある。ただ、焼結体に透光性を付与するためには上記アルミナ、カーボン、シリカ等の陽イオン不純物の含有量を0.5重量%以下好ましくは0.3重量%以下に制御する必要がある。また特に鉄、クロム、ニッケル、コバルト、銅及びチタンの各成分は酸化アルミニウム焼結体の透光性に悪影響を与えるのでこれらの成分の混入を出来るだけ減少させるのがよい。従って、本発明に於ける前記不可避的に混入する陽イオン不純物の量は0.5重量%以下好ましくは0.3重量%以下に制御するのがよい。また酸化アルミニウム焼結体に十分な透光性を与えるためには上記不可避的に混入する陽イオン不純物のうち、鉄、クロム、ニッケル、コバルト、銅、及びチタンの含有量合計が0.1重量%を超えないように制御するのが好ましい。

本発明で使用する前記添加剤はアルカリ土類

金属、イットリウム及びランタン族金属よりなる群から選ばれた少なくとも1種の金属の化合物よりなる添加剤である。該アルカリ土類金属は特に限定されずベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム及びバリウムが使用出来る。上記金属成分のうちベリリウム及びマグネシウムは上記他のアルカリ土類金属成分に比べると透光性を付与するための添加剤としての性能が劣る場合がある。従って工業的には、カルシウム、ストロンチウム及びバリウムを使用するのが好適である。また上記ランタン族金属は特に限定されず使用出来る。例えばランタン(La)、セリウム(Ce)、プラセオジウム(Pr)、ネオジウム(Nd)、プロメシウム(Pm)、サマリウム(Sm)、ユーロビウム(Eu)、ガドリニウム(Gd)、テルビウム(Tb)、ジスプロシウム(Dy)、ホルミウム(Ho)、エルビウム(Er)、フリュウム(Fm)、イッテルビウム(Yb)、ルテチウム(Lu)が好適に使用出来る。特に工業的にはLa、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、

Dy等が好適に使用される。

前記添加剤の使用量は酸化アルミニウム焼結体中の酸素含有量、陽イオン不純物の含有量、原料となる酸化アルミニウム粉末の粒子径等によって異なり、一般に限定出来ないが、一般には酸化物に換算して0.02～5.0重量%好ましくは0.05～3.0重量%の範囲から選べば十分である。

また、本発明の酸化アルミニウム焼結体は、焼結密度が 3.0 g/cm^3 以上の焼結体である。特
に焼結密度が 3.2 g/cm^3 以上の焼結体の透光性がより優れたものとなるために好ましい。

本発明の酸化アルミニウム焼結体に従来公知の焼結体と比較して純度および密度の点で大いに改良されているために熱的性質、機械的性質において優れた性能を有する。さらにまた、本発明の酸化アルミニウム焼結体は、可視光～赤外光に対して従来公知の酸化アルミニウム焼結体と比べると著しく高い透光性を有する。即ち、従来の酸化アルミニウム焼結体は黒色の全く不

透明のものしか知られていなかったが、本発明の酸化アルミニウム焼結体は、白色乃至黄白色の半透明のもの乃至透明のものである。

上記に述べた本発明の酸化アルミニウム焼結体の中でも次に述べる焼結体は、特に透光性に優れており、例えば、図1図に示すように0.5mmの厚さの焼結体を通して下の文字が明確に見えるほどの透光性能を有している。即ち、

- (i) 酸化アルミニウムが94重量%以上、
- (ii) 透光性助剤としてアルカリ土類金属、イットリウム及びランタン族金属よりなる群から選ばれた少なくとも1種の金属の化合物が酸化物に換算して0.02～3.0重量%、
- (iii) 酸素原子が3.0重量%以下、
- (iv) 鉄、クロム、ニッケル、コバルト、銅及びチタンよりなる群から選ばれた金属化合物の含有量が金属として0.1重量%以下及び
- (v) 上記(i)以外の不可避免的に混入する金属化合物が金属として0.3重量%以下

焼結しているので焼結体中の気孔による光の散乱が少ない。等の原因が推測される。

酸化物焼結体で透光性を有するものを合成しようとする試みは近年多くの研究者によってなされている。これは酸化物焼結体のもつ高い耐熱性や起電性などを透光性という光学的性質と組み合わせることにより新しい機能材料を開発しようとする動きによるものである。そして現在までに Al_2O_3 - AlN 系化合物(J. Am. Ceram. Soc. 62, 476 (1979)), (J. Materials Sci. Letters 1, 25 (1982))の透光性焼結体の例が報告されている。しかし酸化アルミニウムについてはこれまで透光性焼結体は得られておらず従来の焼結体は灰～黒色の不透明なものであった。そのため透光性の優れた酸化アルミニウム焼結体の出現が要望されていた。本発明の酸化アルミニウム焼結体は前記した如く可視光～赤外光領域に広い透光範囲をもつ画期的な材料である。従って本発明の酸化アルミニウム焼結体は高圧の窓材料、光フィルター、

きまれ、且つ密度が $3.20 g/cm^3$ 以上である酸化アルミニウム焼結体である。

上記の酸化アルミニウム焼結体は、下記のLambert-Beerの式において $6\mu m$ の波長の光に対する吸収係数は $60 cm^{-1}$ 以下であり、優れた透光性を有している。

また、上記の本発明の酸化アルミニウム焼結体(厚さ0.5mm)についての光の透過率曲線は図2図に示すとおりである。図2図で横軸は光の波長(μm)、縦軸は光の直線透過率(%)を示す。

このような高い透光性をもつ酸化アルミニウム焼結体が得られる理由は現在尚明確ではないが、本発明者等は次のように推測している。即ち(i)陽イオン不純物が公知の焼結体比べて非常に少なくコントロールされているためこれら陽イオンによる光の吸収が少ない。(ii)酸素含有量が少ないため酸界への酸化物相の析出が少なく、酸界における光の散乱が抑制されている。(iii)高純度であるにもかかわらず堅固密度にまで

周波数変換素子などの新しい酸化物材料として期待され、その工業的価値は極めて大きい。

本発明の酸化アルミニウム焼結体はその製法の如何にかかわらず前記要件を満たすものであれば特に限定されない。一般に好適に採用される代表的な製造方法を例示すれば次の通りである。原料とする酸化アルミニウム粉末は、

- (i) 酸化アルミニウムを90重量%以上含有し、
 - (ii) アルカリ土類金属、ランタン族金属及びイットリウムよりなる群から選ばれた少なくとも1種の金属又は酸金属化合物を酸化物に換算して0.02～5.0重量%を含有し、
 - (iii) 酸素原子を4.5重量%以下含有し、且つ
 - (iv) 不可避免的に混入する陽イオン不純物が酸化物に換算して0.5重量%以下含有する
- 平均粒子径が $2\mu m$ 以下の酸化アルミニウム粉末が好適に使用される。

また、前記した特に透光性の優れた酸化アルミニウム焼結体とするためには、原料とする酸化アルミニウム粉末として下記のような酸化ア

ルミニウム粉末が好適に採用される。

即ち、

- (1) 酸化アルミニウムを93重量%以上含有し、
- (2) 遮光性助剤としてアルカリ土類金属、ランタン族金属及びイットリウムよりなる群から選ばれた少なくとも1種の金属又は該金属の化合物を酸化物に換算して0.02～5.0重量%を含有し、
- (3) 酸媒原子を3.0重量%以下含有し、
- (4) 鉄、クロム、ニッケル、コバルト、銅及びチタンよりなる群から選ばれた金属化合物の含有量が金属として0.1重量%以下及び
- (5) 上記(4)以外の不可避免的に混入する金属化合物が金属として0.3重量%以下含有する平均粒子径が2 μ m以下の酸化アルミニウム粉末が好適に使用される。

このような酸化アルミニウム粉末は、その製法が特に限定されるものではないが、一般には特定の純度と粒子径を有するアルミナおよびカ

ーボンを原料として特定の条件下で好適に合成される。特に好適に採用される酸化アルミニウム粉末の製造方法として次の2つの方法を例示することができる。

まず、第1番目の製造方法は、

(1) 純度99.0重量%以上で、平均粒子径が2 μ m以下のアルミナ、(2) 灰分0.2重量%以下で、平均粒子径が1 μ m以下のカーボン及び(3) アルカリ土類金属、イットリウム及びランタン族金属よりなる群から選ばれた少なくとも1種の金属又は金属化合物とよりなる各成分が(1)のアルミナと(2)のカーボンとを重量比で1:0.36～1:1の範囲で且つ(2)の金属又は金属化合物は与えられる酸化アルミニウム組成物中に酸化物に換算して0.02～5.0重量%の範囲で含まれるように、液体分散媒体中で混合し、該混合組成物を必要により乾燥した後、窒素又はアンモニア雰囲気下に1400～1700℃の温度で焼成することを特徴とする酸化アルミニウム粉末の製造方法である。

次に、第2番目の製造方法は、

(1) 純度99.0重量%以上で、平均粒子径が2 μ m以下のアルミナと(2) 灰分0.2重量%以下で、平均粒子径が1 μ m以下のカーボンとを重量比で1:0.36～1:1の範囲で、液体分散媒体中で混合し、該混合組成物を必要により乾燥した後、窒素又はアンモニア雰囲気下に1400～1700℃の温度で焼成して酸化アルミニウムを得て、該酸化アルミニウムに(3) アルカリ土類金属、イットリウム及びランタン族金属よりなる群から選ばれた少なくとも1種の金属又は金属化合物を酸化物に換算して酸化アルミニウム組成物中に0.02～5.0重量%の範囲で含まれるように添加することを特徴とする酸化アルミニウム粉末の製造方法である。

上記方法は原料を焼成して得られる酸化アルミニウム又は酸化アルミニウム粉末を粉砕する工程を必要としない。そのために粉砕工程で混入する不純物成分を除去出来るし、酸化アルミニウム又は酸化アルミニウム粉末の表面が粉砕

中に酸化され、炭素含有量が増加することを防ぐことが出来る。このように酸化アルミニウム又は酸化アルミニウム粉末の粉砕工程を省くノリットは大きい。上記粉砕工程を省きしかも良好な性状の酸化アルミニウム粉末を得るには前記製造工程に於ける原料間の混合を特定の材質の装置を用い、容器中で行う所謂湿式混合することが重要である。該湿式混合は原料相互の混合を均一に実施出来るだけでなく、意外にも原料粒子が凝集して粗大化する傾向を防ぐことが出来、結果的に細粒子で且つ粒子がそろった酸化アルミニウム粉末となる。しかも前記したように粉砕工程などで混入する不純物成分を完全に防ぐことが出来、また酸化アルミニウム表面の酸化防止が出来るので、従来法に比べれば焼結性にすぐれ、その焼結体も遮光性となるすぐれた性状の酸化アルミニウム粉末となる。前記湿式混合で使用する装置は特に限定されず、湿式混合装置として公知のものが使用出来る。一般に工業的には水、アルコール、等が好適に採

用される。

また、上記湿式混合の条件及び装置は特に限定されず、酸化アルミニウム粉末に不可逆的に混入する不純物成分を抑制出来るものであれば使用出来る。一般に該湿式混合条件は常態、常圧下で実施すればよく、温度及び圧力に影響をうけることはない。また混合装置は材質が不可逆的に混入する不純物成分とならないものを適宜限り、公知の装置、手段が採用しうる。例えば、球状物又は粉状物を内蔵したミルを使用するのが一般的である。但し、上記混合装置、例えばミル内壁、球状物又は粉状物等の材質は得られる酸化アルミニウム粉末中に不可逆的に混入する不純物成分を増加させないために、酸化アルミニウム自身を使用するか99.9重量%以上の高純度アルミナを使用するのが好ましい。またプラスチック製の材質を用いることも出来る。即ち、原料と接する面を全てプラスチック製とするかプラスチックでコーティングして使用する方法である。該プラスチックと

しては特に限定されず例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ナイロン、ポリエステル、ポリウレタン等が使用出来るが、一般にプラスチック中には安定剤として種々の金属成分を含む場合があるので、予めチェックして不可逆的に混入する不純物成分とならないようにするのがよい。

また上記の酸化アルミニウム粉末はその製造工程で粉砕工程を省き且つ鋭利性のよい平均粒子径が $2\mu\text{m}$ 以下の細粒とするために、或いは高純度の酸化アルミニウム粉末とするために、使用するアルミナとカーボンは特定の性状のものを使用するのが好ましい。即ち、原料のアルミナは不可逆的に混入する不純物成分を抑制するため、純度が99.0重量%以上好ましくは99.9重量%以上のものを用いるとよい。また得られる酸化アルミニウム粉末の粒子径を制御するため該アルミナの平均粒子径は $2\mu\text{m}$ 以下のものを用いるとよい。酸化アルミニウム粉末の他の原料成分であるカーボンは酸化アルミニウ

ム粉末中の不可逆的に混入する不純物成分を抑制するため灰分の含有量は0.2重量%以下好ましくは0.1重量%以下の純度のカーボンを用いると好ましい。また該カーボンの平均粒子径は得られる酸化アルミニウム粉末の粒子径に影響を与えるので、平均粒子径が $1\mu\text{m}$ 以下のカーボンを用いると好ましい。該カーボンはカーボンブラック、熱酸化カーボンブラック等が使用されうるのが一般にはカーボンブラックが好ましい。

前記アルミナとカーボンの原料使用割合は、アルミナ、カーボンの純度、粒子径等の性状によって異なるので、予め予備テストを行い決定するとよいが、通常はアルミナとカーボンを重量比で1:0.36~1:1の範囲で湿式混合すればよい。該湿式混合された原料は必要により乾燥を経て、真空雰囲気下に1400~1700℃の温度で焼成する。焼成により得られた酸化物微粒子は次いで酸素を含む雰囲気下で600~900℃の温度で加熱処理され、該酸化

物微粒子に含まれる未反応のカーボンを酸化して除去し、未反応カーボンを減少させて酸化アルミニウム粉末とすればよい。

前記添加剤を酸化アルミニウム粉末に混合する方法は特に限定されず、酸化アルミニウムを製造する原料と共に混合し焼成することにより該添加剤を含む酸化アルミニウム粉末を得るか、アルミナとカーボンとを前記方法で焼成し酸化アルミニウム粉末を得て、その添加剤を加えるかのいずれかの方法を採用するとよい。前者即ち、アルミナ及びカーボンと共に原料中に前記添加剤を混合する方法は該原料を焼成する温度が高圧であるため、添加剤が昇華したり飛散し、その効果が発現出来ないと考えられがちであるが、意外にも効果的な混合方法となりうる。該アルミナ及びカーボンと添加剤とを原料時に混合して酸化アルミニウム粉末を得る場合に、該添加剤がどのように結合し或いは混合されているのか現在なお明白ではないが、本発明者等は何らかの形で酸化アルミニウム粉末中に結合

されて存在するものと推定している。

前記添加剤はその効果を十分に発揮させる意味から一般に酸化アルミニウム粉末と添加剤とからなる酸化アルミニウム組成物中に酸化物に換算して0.02～5重量%の範囲で好ましくは0.05～3.0重量%の範囲に含まれるように混合すればよい。即ち本発明で用いるアルミナのアルミニウム成分はそのほとんどが酸化アルミニウムとなし、添加剤の混合割合は酸化アルミニウム粉末中に含まれる添加剤の割合とほとんど変わらないため、これらのアルミナ及び添加剤は添加混合量から得られる酸化アルミニウム組成を算出すればよい。

前記方法で得られた酸化アルミニウム組成物は焼結性がすぐれているので、ホットプレス焼結は勿論、常圧焼結も可能である。ホットプレス焼結、常圧焼結に使用する装置は公知のものが特に限定されず用いる。また焼結条件は酸化アルミニウム粉末の性状、焼結形式等によって異なるが一般には非酸化性雰囲気下例えば真

空雰囲気下、真空下に下記のような条件を選べば十分である。例えば常圧焼結に際しては、添加剤を混合していない場合、理論密度の90%以上の焼結体を得るためには、大気圧下で1850℃以上の温度を選ぶとよい。

しかし、添加剤を混合した酸化アルミニウム粉末を常圧焼結する場合は、該添加剤が焼結時の助剤の効果も発揮しうるので上記より低圧で焼結が可能である。例えば約3重量%の添加剤を混合したものは1700℃以上で理論密度の90%以上の焼結体を得ることが出来る。

またホットプレス焼結に際しては加圧モードの強度が限界圧力となり通常は350 Kp/cm²以下の圧力が選ばれる。工業的には一般に50～300 Kp/cm²の圧力が最も好適に採用される。またホットプレス温度については1600℃以上の温度で理論密度の90%以上の焼結体を得ることが出来る。

以上述べた製造方法によって得られる酸化アルミニウム焼結体は、

- (i) 酸化アルミニウムが90重量%以上、
- (ii) アルカリ土類金属、イットリウム及びランタン族金属よりなる群から選ばれた少なくとも1種の金属の化合物が酸化物に換算して0.02～5.0重量%、
- (iii) 酸素原子が3.5重量%以下、及び
- (iv) 不可避的に混入する陽イオン不純物が金属として0.5重量%以下、含まれ、且つ密度が3.0 g/cm³以上である酸化アルミニウム焼結体である。

酸化アルミニウム焼結体中の酸素含有量については一般に原料酸化アルミニウム粉末を加圧焼結して高密度化した場合には原料粉末中の酸素量が焼結後1/2～1/3程度になることが知られている。本発明の酸化アルミニウム焼結体についても種々の条件で焼結したものの酸素含有量を調べた結果、原料粉末中の酸素量の1/2～1/3が焼結体中に残存し、その量は一般に0.3～0.7重量%である。

本発明の酸化アルミニウム焼結体の最大の特徴は、公知の酸化アルミニウム焼結体に比較して陰イオン（酸素）および陽イオン不純物が非常に少なく、しかも高密度な焼結体であることある。該焼結体は優れた熱的性質、化学的性質、機械的性質を有し、また特に光学的特性（透光性）を備えた画期的な材料である。

以下実施例により本発明を具体的に例示するが本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

なお以下の実施例および比較例で用いた各種の分析法又は分析装置は以下のものである。

- 陽イオン分析：プラズマ発光分光装置（第二精工社製ICP-AEB）
- 炭素分析：金属中炭素分析装置（堀場製作所製EMIA-3200）
- 酸素分析：金属中酸素分析装置（堀場製作所製EMOA-1300）
- 酸素分析：融解分析法中和滴定法

X線回折装置：(日本電子 JRX-12VB)

走査型電子顕微鏡：(日本電子 JSM-T200)

比表面積測定装置：BET法 (東田化学機器

SA-1000 迅速表面積測

定装置)

平均粒子径および粒度分布測定器

：(堀場製作所 CAPA-500)

熱伝導率測定装置：理学電機 レーザー法熱定

数測定装置 PB-7

光透過率測定装置：日立製作所製

自記分光光度計 330型

紫外分光光度計 260-30型

次式で表わされる。

$$R = \frac{(1 - \mu)^2}{(1 + \mu)^2} \quad (2)$$

(1)式中の μ が焼結体の透光性を表す指標となる
もので、後述の実験例において示した μ の値は
(1)式に従って計算した。

また、焼結体の光透過率は次の式で算出した。

$$\frac{I}{I_0} = (1 - R)^t e^{-\mu t} \quad (1)$$

ここで I_0 は入射光の強さ、 I は透過光の強さ、
 R は反射率、 t は焼結体の厚み、 μ は吸収係数
である。 R は焼結体の屈折率によって決まるも
ので屈折率を n とすれば空気中の測定では R は

実験例 1

純度99.99% (不純物分析値を表1に示す)
で平均粒子径が $0.52 \mu\text{m}$ で $3 \mu\text{m}$ 以下の粒子
の割合が95 vol %のアルミナ20gと、灰分
0.08 wt %で平均粒子径が $0.45 \mu\text{m}$ のカー
ボンプラック1.0gとを、ナイロン製ボットとナ
イロンコーティングしたボールを用いエタノ
ールを分散媒体として均一にボールミル混合した。
得られた混合物を乾燥後、高純度黒鉛製平皿に
入れ窒素炉内に窒素ガスを 3 l/min で連続的
に供給しながら 1600°C の温度で6時間加熱
した。得られた反応混合物を空气中で 750°C
の温度で4時間加熱し、未反応のカーボンを酸
化除去した。

得られた白色の粉末はX線回折分析 (X-ray
diffraction analysis) の結果単相 (single
phase) の Al_2O_3 であり Al_2O_3 の回折ピークは
無かった。また該粉末の平均粒子径は $1.31 \mu\text{m}$
であり、 $3 \mu\text{m}$ 以下が90容積%を占めた。走査
型電子顕微鏡による観察ではこの粉末は平均0.

$7 \mu\text{m}$ 程度の均一な粒子であった。また比表面
積の測定値は $4.0 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。この粉末の
分析値を表2に示す。

表 1 Al_2O_3 粉末分析値

Al_2O_3 含有量 99.99%	
元 素	含 有 量 (ppm)
MB	< 5
Cr	< 10
Si	30
Zn	< 5
Fe	22
Cu	< 5
Ca	< 20
Mn	15
Ti	< 5

実施例 2 A-LN粉末分析値

A-LN含有量 97.8%

元 素	含 有 量
Mg	<5 (ppm)
Cr	21 ()
Si	125 ()
Zn	9 ()
Fe	20 ()
Cu	<5 ()
Mn	5 ()
Al	27 ()
Ti	<5 ()
Co	<5 ()
As	64.8 (wt%)
N	33.4 ()
O	1.1 ()
C	0.11 ()

上記で得た窒化アルミニウム粉末(10g)にCaOとして0.2wt%となるようCa(NO₃)₂・4H₂Oをエタノールを溶媒媒体として加え、ポリエチレン製の乳鉢中でポリエチレン製の乳鉢を用い混合した。この混合物を乾燥後、直径20mmのBN(窒化ホウ素)でコーティングした熱伝ダイスに入れ高周波誘導加熱炉を用い1気圧の窒素ガス中1000Kp/cm²の圧力で2000℃の温度で2時間ホットプレスして直径20mmの焼結体を得た。この焼結体の密度は3.28g/cm³であり、X線回折分析によれば単相のA-LNであった。この焼結体のA-LN含有量は97.8wt%、酸素含有量は0.7wt%で熱伝導率は79W/m・Kであった。またこの焼結体を厚さ0.5mmに加工研削したものの光透過率は6μmの波長の光に対して53% (吸収係数1.9cm⁻¹)であった。^{第1図}にこの焼結体の^{第2図}にこの焼結体の光透過率の波長依存性を示す。また、3点曲げ強度を測定した結果1200℃で平均45.1Kp/mm²であった。

実施例 2

実施例1と同様な方法で得た窒化アルミニウム粉末(10g)に表3に示す種々の添加物を実施例1と同様な方法で添加したものをホットプレスして焼結体を得た。この結果を表3に示す。

表 3

No	添 加 物	添加量 (g/g 粉末)	焼 結 体			
			A-LN含有量(%)	酸素含有量(%)	密度(g/cm ³)	μ(cm ⁻¹)
1	CaO	1.0	97.5	0.7	3.27	23
2	Ba(NO ₃) ₂	0.08	98.3	0.5	3.25	22
3	Sr(NO ₃) ₂	0.5	98.1	0.6	3.26	23
4	Y(NO ₃) ₃ ・6H ₂ O	0.5	98.1	0.5	3.26	20
5	La(NO ₃) ₃ ・6H ₂ O	0.5	98.3	0.5	3.26	25
6	Nd(NO ₃) ₃ ・6H ₂ O	0.5	98.1	0.7	3.26	27
7	CaO ₂	1.0	97.3	0.8	3.28	24
8	B ₂ O ₃	0.5	98.3	0.7	3.27	30

実施例 3

実施例1と同様な方法で得た窒化アルミニウム粉末(10g)にCaOとして3.0wt%となるようCa(NO₃)₂・4H₂Oをエタノールを溶媒として加え均一に混合した。この混合物を乾燥後、直径20mmの金型で一軸プレス(uniaxial pressing)し、次いでこの成形体を1000Kp/cm²の圧力で静水圧プレス(isostatic pressing)して密度1.56g/cm³の成形体とした。

この成形体を窒化ホウ素製の坩堝(boron nitride crucible)に入れ、高周波誘導加熱炉により熱伝ダイスを用い、1気圧のN₂ガス中1900℃で3時間加熱した。焼結前の成形体の密度は1.73g/cm³であった。焼結体は炭素を帯びた半透明体で密度は3.23g/cm³であった。この焼結体のA-LN含有量は96.0wt%、酸素含有量は1.5wt%であった。またこの焼結体の熱伝導率は64W/m・Kであり、0.5mmの厚みに加工研削したものに對する6μmの光の透過率は28% (μ=2.3cm⁻¹)であった。

実施例 4

実施例 1 と同様の方法で得られた酸化アルミニウム粉末 (10g) に表 4 に示す、種々の添加物を実施例 3 と同様の方法で添加した。該混合粉末を実施例 3 で用いたのと同じ装置および焼結条件で常圧焼結した。その結果を表 4 に示す。

表 4

No.	添 加 物	添加量 (酸化物 換算%)	焼結 温度 (℃)	焼 結 体			
				ALN 含量 (%)	炭素 含量 (%)	密度 (g/cm ³)	μ (cm ⁻¹)
1	CaCO ₃	4.0	1900	95.0	1.5	3.20	4.3
2	Ba(NO ₃) ₂	2.0	1850	96.3	0.8	3.19	6.8
3	Y(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	1.0	2000	96.9	0.7	3.21	4.8
4	La(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	3.0	1900	95.5	1.0	3.26	4.0
5	CeO ₂	3.0	1900	95.6	1.0	3.24	4.5

体の熱伝導率は $5.2 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ であり、また該焼結体を厚さ 0.5 mm に加工研磨したものの光透過率は $6 \mu\text{m}$ の波長に対して 11% ($\mu = 4.1 \text{ cm}^{-1}$) であった。さらに該焼結体の曲げ強度を実施例 2 と同条件で測定した結果 1200°C で平均 35.5 Kp/mm^2 であった。

実施例 6

実施例 5 と同様の方法で得られた ALN 粉末 (10g) に Y_2O_3 として 0.5 wt\% となるよう $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ をエタノールを液体媒体として加え均一に混合した。この混合物 (1g) を乾燥後実施例 1 で用いた装置を用い、真空中、 2000 Kp/cm^2 の圧力、 1900°C の条件下で 2 時間ホットプレスした。得られた焼結体は密度 3.27 g/cm^3 の半透明体で ALN 含有量が 96.5 wt\% 、炭素含量が 1.5 wt\% であった。該焼結体の熱伝導率は $5.6 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ また焼結体を 0.5 mm の厚みに加工研磨したものの $6 \mu\text{m}$ の光に対する透過率は 20% ($\mu = 2.9 \text{ cm}^{-1}$) であった。

実施例 5

実施例 1 で用いたものと同じアルミナ 20 g とカーボン 8 g をナイロン製ボットとボールを用い水を分散媒体として均一に混合した。得られた混合物を乾燥後高純度黒鉛製平皿に入れ炉内に窒素ガスを 3 l/min で連続的に供給しながら 1550°C の温度で 6 時間加熱した。得られた反応混合物を空気中で 800°C の温度で 4 時間加熱し未反応のカーボンを除去した。得られた粉末の ALN 含有量は 95.8 wt\% で炭素含量は 2.1 wt\% であった。また該 ALN 粉末の陽イオン不純物量は実施例 1 の表 2 に示したものとほぼ同じレベルであった。またこの粉末の平均粒子径は $1.22 \mu\text{m}$ で、 $3 \mu\text{m}$ 以下が 92% 容積を占めた。

上記で得られた ALN 粉末 (1g) を実施例 1 で用いた装置および条件でホットプレスした。得られた焼結体はやや黄味を帯びた密度 3.25 g/cm^3 の半透明体であり、ALN 含量が 96.8 wt\% 、炭素含量が 1.3 wt\% であった。この焼結

実施例 7

実施例 5 と同様の方法で得られた ALN 粉末 (10g) に CaO として 4.0 wt\% となるよう $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ をエタノールを液体媒体として加え均一に混合した。この混を粉末 (1g) を乾燥後実施例 3 で用いたのと同じ装置および焼結条件で常圧焼結した。得られた焼結体は黄味を帯びた半透明体で、密度が 3.20 g/cm^3 、ALN 含有量が 94.2 wt\% 、炭素含量が 2.5 wt\% であった。またこの焼結体の熱伝導率は $4.2 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ であり、 0.5 mm の厚みに加工研磨したものの $6 \mu\text{m}$ の光の透過率は 10% ($\mu = 4.3 \text{ cm}^{-1}$) であった。

実施例 8

純度 99.3% で平均粒子径が $0.58 \mu\text{m}$ のアルミナ 20 g と灰分 0.15 wt\% で平均粒子径が $0.44 \mu\text{m}$ のカーボンブラック 16 g とをナイロン製ボットとボールを用い、ヘキサンを分散媒体として均一に混合した。得られた混合物を

図 5 ALEN 粉末分析値

乾燥後高純度無鉛製平皿に入れ炉内にアンモニアガスを1ℓ/minで連続的に供給しながら1650℃の温度で4時間加熱した。得られた反応物を空气中で750℃の温度で6時間加熱し未反応のカーボンを酸化除去した。該粉末の平均粒子径は1.42μmであり3μm以下が84容積%を占めた。該粉末の分析結果を図5に示す。

ALEN 含有量 96.9 wt%

元 素	含 有 量
Al	48 (PPM)
Or	110 (")
Si	2500 (")
Zn	20 (")
Pb	370 (")
Cu	<5 (")
Mn	40 (")
Ni	120 (")
Ti	25 (")
Co	<5 (")
AL	64.9 (wt%)
N	33.1 (")
O	1.3 (")
C	0.16 (")

上記で得られたALEN粉末(1g)を実施例1で用いたと同じ装置および焼結条件でホットプレスした。得られた焼結体は灰色がかった半透明体で密度は3.26g/cm³、ALEN含有量が97.9%、酸炭含有量が0.8%であった。またこの焼結体の熱伝導率は50W/m・Kであり、0.5mmの厚みに加工研磨したものの6μmの光に対する透過率は8% (μ=48cm⁻¹)であった。

実施例 9

実施例8と同様な方法で得られたALEN粉末(10g)にBaOとして0.2wt%となるようBa(NO₃)₂をエタノールを液体媒体として加え均一に混合した。この混合粉末(1g)を乾燥後実施例1で用いたのと同じ装置および焼結条件でホットプレスした。得られた焼結体は灰色がかった半透明体で密度は3.27g/cm³、ALEN含有量が97.9wt%、酸炭含有量が0.9wt%であった。またこの焼結体の熱伝導率は55W/

m・Kであり、0.5mmの厚さに研磨したものの6μmの光に対する透過率は8% (μ=48cm⁻¹)であった。

実施例10

実施例1で用いたのと同じ純度(99.99wt%)のアルミナ130gと灰分0.08wt%のカーボンブラック65gおよび平均粒子径3μmの炭酸カルシウム1.0gをポリウレタン樹脂でコーティングしたボットとボールを用いてエタノールを分散媒体として均一にボールミル混合した。該混合物を乾燥後実施例1と同じ条件で反応、酸化しALEN粉末を得た。得られた粉末の平均粒子径は1.44μmであり3μm以下が86容積%を占めた。この粉末の分析値を図6に示す。

表 6 A-L-M 粉末分析値

A-L-M 含有量 96.9 wt%	
元 素	分 析 値
Ca	920 (PPM)
Mg	<5 ()
Cr	17 ()
Si	86 ()
Zn	12 ()
P	25 ()
Cu	<5 ()
Mn	4 ()
Ni	27 ()
Ti	<5 ()
Co	<5 ()
A-L	65.0 (wt%)
H	33.1 ()
O	1.5 ()
C	0.15 ()

表 7 A-L-N 粉末分析値

A-L-N 含有量 96.9 重量%	
元 素	含 有 量
Y	3360 (PPM)
Mg	6 ()
Cr	11 ()
Si	123 ()
Zn	16 ()
P	36 ()
Cu	16 ()
Mn	5 ()
Ni	7 ()
Ti	10 ()
Co	<5 ()
A-L	64.9 (wt%)
H	33.1 ()
O	1.5 ()
C	0.18 ()

特開昭60-71575(12)

上記で得られた A-L-M 粉末 (1g) を実施例 1 で用いたのと同じ装置および条件でホットプレスした。得られた焼結体は透明な半透明体で密度は 3.26 g/cm^3 、A-L-M 含有量は 98.1%、酸素含有量は 0.7% であった。また該焼結体の熱伝導率は $60 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ 、 0.5 mm の厚みに研磨したものの $6 \mu\text{m}$ の光に対する透過率は 28% ($\mu = 2.3 \text{ cm}^{-1}$) であった。

実施例 11

実施例 1 で用いたのと同じ組成 (99.9 wt%) のアルミナ 130g と灰分 0.08 wt% のカーボンブラック 6.5g および平均粒子径 $1 \mu\text{m}$ の Y_2O_3 0.52g をポリウレタン樹脂でコーティングしたボットとボールを用いてエタノールを分散媒として均一にボールミル混合した。この混合物を乾燥後実施例 1 と同じ条件で反応、酸化し A-L-M 粉末を得た。得られた粉末の平均粒子径は $1.50 \mu\text{m}$ であり $3 \mu\text{m}$ 以下が 83 重量% を占めた。この粉末の分析値を表 7 に示す。

上記で得られた A-L-M 粉末 (1g) を実施例 1 で用いたのと同じ装置および条件でホットプレスした。得られた焼結体は密度 3.28 g/cm^3 、A-L-M 含有量 98.1 wt%、酸素含有量 0.8 wt% であった。また該焼結体の熱伝導率は $63 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ 、 0.5 mm に研磨したものの $6 \mu\text{m}$ の光に対する透過率は 30% ($\mu = 2.1 \text{ cm}^{-1}$) であった。

実施例 12

実施例 11 に於ける Y_2O_3 の代りに表 8 に示す添加物を用いた以外は実施例 11 と同様に実施した。その結果は表 8 に示す通りであった。

図面の簡単な説明

第 1 図は本発明の強化アルミニウム焼結体の透光性を示すための写真で、第 2 図は光の透過率曲線を示す図面である。

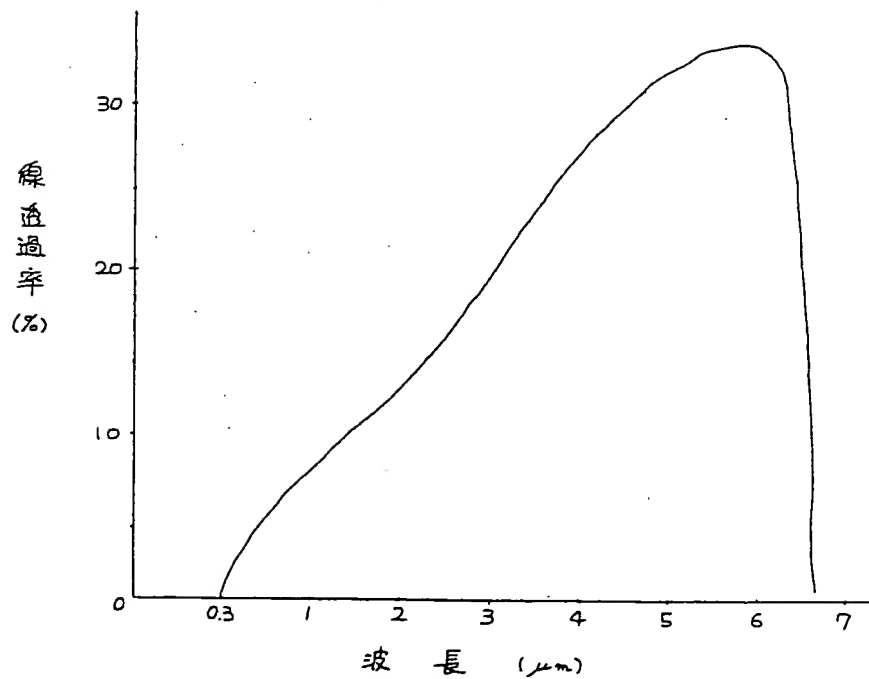
第 1 図

特許出願人

徳山曹達株式会社

and AlN was studied to identify factors affecting the sufficient SiO vapour on the compact and excess composition was the most important factor. High heating the compact at 1800° C under 1 atm. N₂ T sufficient SiO vapour pressure to prevent thermal cracking the compact with a powder mixture of Si₃N₄ minimize the amount of excess oxide in the startin sialon with a small amount of α -SiO₂ or X-phase 3.04 g cm⁻³ was obtained from 1 cm sialon with 2 composition. The strength of α -sialon is and 480 MN m^{-3/2} at 1200° C. The values are the be

第 2 図



手 続 補 正 書

表 8

昭和58年10月3日

特許庁長官 若 杉 和 夫 殿

1. 事件の表示 (8-172,222)
昭和58年9月26日発出の特許願(1)
2. 発明の名称
窒化アルミニウム焼結体
3. 補正をする者
事件との関係 特許出願人
住 所 山口県徳山市御影町1番1号
名 称 (318) 徳山曹達株式会社
代表者 尾 上 康 治
4. 補正命令の日付 自 発
5. 補正により増加する発明の数 な し
6. 補正の対象
明細書の「発明の詳細な説明」の欄
7. 補正の内容
(1) 明細書第46頁と第48頁との間に別紙の
第47頁を挿入する。

№	添加物	添加量 (酸化物 換算)	ALN 含有量 (%)	酸素 含有量 (%)	密 度 (g/cm^3)	吸収 係数 μ (cm^{-1})
1	Ba(NO ₃) ₂	0.8	98.1	0.7	3.25	24
2	Sr(NO ₃) ₂	1.0	97.8	0.7	3.26	26
3	La(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	0.6	98.1	0.6	3.26	22
4	Nd(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	1.5	97.7	0.9	3.27	28
5	CeO ₂	0.5	98.3	0.5	3.26	22
6	BeO	1.0	97.9	0.6	3.25	29